

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003 年 12 月 4 日 (04.12.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/099955 A1

- (51) 国際特許分類: C09K 3/00, B01J 13/14
- (21) 国際出願番号: PCT/JP03/06409
- (22) 国際出願日: 2003 年 5 月 22 日 (22.05.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2002-188728 2002 年 5 月 24 日 (24.05.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 松本油脂製薬株式会社 (MATSUMOTO YUSHI-SEIYAKU CO., LTD.) [JP/JP]; 〒581-0075 大阪府 八尾市 渋川町 2 丁目 1 番 3 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 増田 俊明 (MA-SUDA, Toshiaki) [JP/JP]; 〒581-0075 大阪府 八尾市 渋川町 2 丁目 1 番 3 号 松本油脂製薬株式会社内 Osaka (JP). 高原 一郎 (TAKAHARA, Ichiro) [JP/JP]; 〒581-0075 大阪府 八尾市 渋川町 2 丁目 1 番 3 号 松本油脂製薬株式会社内 Osaka (JP). 藤江 孝司 (HUIE, Takashi) [JP/JP]; 〒581-0075 大阪府 八尾市 渋川町 2 丁目 1 番 3 号 松本油脂製薬株式会社内 Osaka (JP). 白壁 由章 (SHIRAKABE, Yoshiaki) [JP/JP]; 〒581-0075 大阪府 八尾市 渋川町 2 丁目 1 番 3 号 松本油脂製薬株式会社内 Osaka (JP). 三木 勝志 (MIKI, Katsushi) [JP/JP]; 〒581-0075 大阪府 八尾市 渋川町 2 丁目 1 番 3 号 松本油脂製薬株式会社内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 大島 正孝 (OHSHIMA, Masataka); 〒160-0004 東京都 新宿区 四谷四丁目 3 番地 福屋ビル 大島特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): JP, KR, US.
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
— 補正書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: HEAT-EXPANDING MICROCAPSULE AND USE THEREOF

(54) 発明の名称: 熱膨張性マイクロカプセルおよびその利用

(57) Abstract: An outer shell comprised of a polymer from a mixture of a nitrile monomer (I), a monomer having, per molecule, one unsaturated double bond and carboxyl (II) and a monomer having, per molecule, two or more polymerizable double bonds (III), optionally together with a monomer copolymerizable with these monomers (IV); and a heat-expanding microcapsule comprising such an outer shell and, enclosed therein, a blowing agent. There are obtained foam particles which, after heat expansion, exhibit a volume retention of 50% or greater under a load of 15 MPa.

(57) 要約: ニトリル系単量体(I)、分子内に1つの不飽和二重結合とカルボキシル基を有する単量体(II)、分子内に2以上の重合性二重結合を有する単量体(III)、必要によりこれらと共重合可能な単量体(IV)からなる単量体混合物の重合体からなる外殻およびこの外殻中に封入された発泡剤からなる熱膨張性マイクロカプセル。加熱膨張させた発泡粒子に荷重をかけたときの体積保持率が、荷重15MPaにおいて、50%以上であるものが得られる。



WO 03/099955 A1

明 細 書

熱膨張性マイクロカプセルおよびその利用

5 技術分野

本発明は、熱膨張性マイクロカプセルおよびその利用に関する。さらに詳しくは、広範囲な温度領域において優れた発泡性能を示す熱膨張性マイクロカプセル、およびその利用に関する。

10 従来の技術

- 熱可塑性重合体を壁材とし、内包物に低沸点溶剤を封じ込めた熱膨張性マイクロカプセルは従来多く検討がなされてきた。特公昭42-26524号公報には熱膨張性マイクロカプセルの全般的な製造方法が開示されている。特開昭62-286534号公報および特開平5-285376号公報（対応米国特許第5536756号明細書）に開示された技術は、耐熱性熱膨張性マイクロカプセルの製造方法であり、壁材重合体に、アクリロニトリル系単量体を80%以上あるいはガラス転移温度の高い単独重合体を形成し得る単量体を使用して壁材の膨張開始温度を上げ、さらに少量のラジカル重合性多官能性単量体を併用してマイクロカプセルが発泡時に壁材を熱重合し硬化させて耐熱性を向上させる方法である。
- 20 これらの方法では加熱時に架橋が瞬時に起こりかつ架橋密度もかなり高くならなければ期待すべき効果は得られない。

- WO99/43758は、高温で使用可能な熱膨張性マイクロカプセルを開示している。このマイクロカプセルは、熱膨張をすると同時に壁材に含まれるカルボキシル基と反応する官能基を持つ熱硬化性樹脂を硬化させて耐熱性を発現させるものであり、得られる膨張体（発泡体）はガラス状の脆性の外殻（シェル）を有することが特徴である。従って発泡体は弾性を有するマイクロカプセルとは全く異なっている。使用できるマトリックスが非常に硬いものや弾性を有しないものに使用されるが、形状変化のある多孔体を作成するときには樹脂の特性を失う
- 25

ことがあり好ましくない。

従来、上記の如き熱膨張性マイクロカプセルはニトリル系単量体と（メタ）アクリル酸エステル系単量体を主成分としたアクリル系共重合体を壁材として開発が進行してきた。しかしながら、これらの単量体による共重合体を壁材に有する

- 5 熱膨張性マイクロカプセルでは発泡温度領域の可変領域が狭く、特に高温領域において限界がある。

発明の開示

- 10 本発明者らは広範囲な発泡温度領域、特に高温領域（160℃以上）において良好な発泡性能を有する熱膨張性マイクロカプセルの必要性について検討し、鋭意研究した結果、本発明を完成するに至った。

- すなわち、本発明の目的は、高温度域で安定発泡、高発泡倍率を有し、得られた発泡体は高弾性体として振る舞い、柔らかいマトリックス樹脂や厚いマトリックス樹脂中で安定な熱可塑性の弾性体を提供することができるマイクロカプセル
- 15 を提供することにある。

本発明のさらに他の目的は、上記マイクロカプセルの利用を提供することにある。

- 本発明によれば、本発明の上記目的および利点は、第1に、ニトリル系単量体（I）、分子内に1つの不飽和二重結合とカルボキシル基を有する単量体（II）、
- 20 分子内に2以上の重合性二重結合を有する単量体（III）、必要により、単量体（I）、（II）、（III）と異なり且つ共重合可能な単量体（IV）からなる重合性単量体混合物を重合して得られた重合体からなる外殻および外殻内に封入された発泡剤からなる、熱膨張性マイクロカプセルにより達成される。このマイクロカプセルは、好ましくは、160℃以上の温度域において最大膨張性を発揮する。

- 25 本発明によれば、本発明の上記目的および利点は、第2に、本発明の熱膨張性マイクロカプセルまたはその膨張体と樹脂からなる樹脂組成物によって達成される。

発明の好ましい実施形態

本発明に用いられるニトリル系単量体（I）としては、例えばアクリロニトリル、メタクリロニトリル、 α -クロルアクリロニトリル、 α -エトキシアクリロニトリル、フマロニトリルまたはこれらの任意の混合物等が挙げられる。これら
5 のうち、アクリロニトリルおよび／またはメタクリロニトリルが特に好ましい。

ニトリル系単量体の使用量は、重合性単量体混合物に対し、好ましくは40～95重量%、特に好ましくは50～90重量%である。40重量%未満では本発明の目的を達成することは難しい。

分子内に1つの不飽和二重結合とカルボキシル基を有する単量体（II）として
10 は、例えば、アクリル酸（AA）、メタクリル酸（MAA）、イタコン酸、スチレンスルホン酸またはナトリウム塩、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、およびそれらの混合物を挙げることができる。

分子内に1つの不飽和二重結合とカルボキシル基を有する単量体（II）の使用量は、重合性単量体混合物に対し、好ましくは5～60重量%、より好ましくは
15 7～50重量%である。60重量%を超えると本発明の目的を達成することは難しい。5重量%未満では高温領域における発泡性が低下する。

分子内に2以上の重合性二重結合を有する単量体（III）としては、例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン、などの芳香族ジビニル化合物、メタクリル酸アリル、トリアクリルホルマール、トリアリルイソシアネート、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、1，4-ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、1，9-ノナンジオールジ（メタ）アクリレート、1，10-デカンジオールジ（メタ）アクリレート、PEG#200ジ（メタ）アクリレート、PEG#400ジ（メタ）アクリレート、PEG#600ジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、1，6-ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、EO変性トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、グリセリンジ（メタ）アクリレート、ジメチロールトリシクロデカンジ（メ
20
25

- タ) アクリレート、ペンタエリスルトールトリ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスルトールヘキサ (メタ) アクリレート、ネオペンチルグリコールアクリル酸安息香酸エステル、トリメチロールプロパンアクリル酸安息香酸エステル、2-ヒドロキシ-3-アクリロキシプロピル (メタ) アクリレート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジ (メタ) アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ (メタ) アクリレート、2-ブチル-2-エチル-1, 3-プロパンジオールジ (メタ) アクリレート、ポリテトラメチレングリコールジ (メタ) アクリレート、フェニルグリシジルエーテルアクリレートヘキサメチレンジイソシアネートウレタンプレポリマー、フェニルグリシジルエーテルアクリレートトルエンジイソシアネートウレタンプレポリマー、ペンタエリスリトールトリアクリレートヘキサメチレンジイソシアネートウレタンプレポリマー、ペンタエリスリトールトリアクリレートトルエンジイソシアネートウレタンプレポリマー、ペンタエリスリトールトリアクリレートイソホロンジイソシアネートウレタンプレポリマー等およびそれらの混合物が含まれる。

- 分子内に2以上の重合性二重結合を有するモノマー (III) の使用量は、重合性単量体混合物に対し、好ましくは0.01~5重量%、より好ましくは0.2~1.5重量%である。0.01重量%未満あるいは、5重量%を超えると高温度領域における発泡性能が不良になり、本発明の目的を達成することは難しい。
- 20 単量体 (IV) は、前記単量体 (I)、(II)、(III) と異なり且つ共重合可能である。

- 単量体 (IV) は、外殻の重合体の膨張特性を調整するために用いられる。単量体 (IV) としては、例えば、塩化ビニリデン、酢酸ビニル、メチル (メタ) アクリレート、エチル (メタ) アクリレート、*n*-ブチル (メタ) アクリレート、イソブチル (メタ) アクリレート、*t*-ブチル (メタ) アクリレート、イソボルニル (メタ) アクリレート、シクロヘキシル (メタ) アクリレート、ベンジル (メタ) アクリレート、 β -カルボキシエチルアクリレートなどの (メタ) アクリル酸エステル、スチレン、スチレンスルホン酸またはそのナトリウム塩、 α -メチ

ルスチレン、クロロスチレンなどスチレン系モノマー、アクリルアミド、置換アクリルアミド、メタクリルアミド、置換メタクリルアミドなどのラジカル開始剤により重合反応が進行するモノマー、およびそれらの混合物である。

- 単量体 (IV) の使用量は、重合性単量体混合物に対し、好ましくは 0 ~ 20 重量%、より好ましくは 0 ~ 15 重量%である。20 重量%を超えると本発明の目的を達成することは難しい。

また、本発明は、単量体 (II) の有するカルボキシル基と反応する官能基を持つ単量体、例えば N-メチロールアクリルアミドなどを実質的に含有しないことが好ましい。

- 10 かかる単量体を重合単量体混合物が 1 重量%以上で含有すると得られる膨張体が非常に硬く脆いものになるので好ましくない。

- 重合開始剤としては、好ましくは、例えば油溶性の過酸化物である過酸化ジアルキル、過酸化ジアシル、ペルオキシ酸エステル、ペルオキシジカーボネートおよびアゾ化合物、または反応温度で 1 ~ 2.5 時間の半減期を有するものを挙げる
15 ことができる。このような重合開始剤を単独であるいは組合せて使用して前記単量体を懸濁重合することによって外殻重合体を製造する。

- 発泡剤としては、好ましくは、熱膨張性マイクロカプセルの外殻重合体の軟化温度以下の温度の沸点を有する液体が使用される。その例としては、例えば炭素数 3 から 8 の直鎖状の脂肪族炭化水素およびそのフルオロ化物、炭素数 3 から 8
20 の分岐状の脂肪族炭化水素およびそのフルオロ化物、炭素数 3 から 8 の直鎖状の脂環族炭化水素およびそのフルオロ化物、炭素数が 2 から 8 の炭化水素基を有するエーテル化合物、または該炭化水素基の水素原子の 1 部が弗素原子によって置換された化合物などがある。具体的にはプロパン、シクロプロパン、ブタン、シクロブタン、イソブタン、ペンタン、シクロペンタン、ネオペンタン、イソペン
25 タン、ヘキサン、シクロヘキサン、2-メチルペンタン、2, 2-ジメチルブタン、ヘプタン、シクロヘプタン、オクタン、シクロオクタン、メチルヘプタン類、トリメチルペンタン類、 $C_3F_7OCH_3$ 、 $C_4F_9OCH_3$ 、 $C_4F_9OC_2H_5$ などのハイドロフルオロエーテル類を挙げるができる。これらは 1 種あるいはそ

れ以上の混合物として用いられる。

- 熱膨張性マイクロカプセルの製造にあたっては、従来方法である懸濁重合法を用いることができる。懸濁重合は、通常、分散剤を含有する水系分散媒体中に重合性単量体混合物および発泡剤を分散させ発泡剤の存在下に単量体混合物を重合
- 5 させて行う。水系分散媒体中における分散安定剤としては、例えばシリカ、水酸化マグネシウム、リン酸カルシウム、水酸化アルミニウムなどの無機微粒子が用いられる。その他に、分散安定補助剤として、例えばジエタノールアミンと脂肪族ジカルボン酸の縮合生成物、ポリビニルピロリドン、メチルセルロース、ポリエチレンオキサイド、ポリビニルアルコール、各種乳化剤などが用いられる。
- 10 このような方法を採用することにより、最大膨張温度が、好ましくは160℃以上、より好ましくは170℃以上、特に好ましくは190℃以上である熱膨張性マイクロカプセルを得ることができる。そして得られた熱膨張性マイクロカプセルは、好ましくは160℃以上の高温度域で安定発泡、高発泡倍率を有し、得られた発泡体は高弾性体として振る舞う。
- 15 本発明の熱膨張性マイクロカプセルは、加熱膨張させた膨張体に荷重15MPaを負荷したとき、荷重付与後の体積保持率が50%以上であるのが好ましい。さらに好ましくは70%以上であり、特に好ましくは80%以上である。

- 本発明により得られた熱膨張性マイクロカプセル、あるいはその膨張体を用いて、各種樹脂へ練り込み成形を行うことができる。これにより軽量化された樹脂
- 20 組成物を得ることができる。成形方法としては、例えばカレンダー加工、押出し成形、ブロー成形、射出成形など、従来既知の方法を用いることができる。

- 用いることができる樹脂としては、例えばゴムあるいはポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリ塩化ビニルなどといった熱可塑性樹脂、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂などといった熱硬化性樹脂を挙げることができる。

25

実施例

次に、本発明の具体例を説明する。

実施例 1

固形分 40 重量%のコロイダルシリカ 40 g、ジエタノールアミン-アジピン酸縮合物 1 g、塩化ナトリウム 150 g およびイオン交換水 500 g を加え混合後、pH 3.5 に調整し水系分散媒体を調製した。

5 アクリロニトリル 100 g、メタクリロニトリル 100 g、メタクリル酸 10 g、エチレングリコールジメタクリレート 1 g、アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル) 1 g を混合して均一溶液の単量体混合物とし、これをイソブタン、イソペンタンとともにオートクレーブ中に仕込み混合した。その後、水系分散媒体をオートクレーブ中に仕込み、5 分間 700 rpm で攪拌後、窒素置換し、反応温度 60℃ で 8 時間反応させた。反応圧力は 0.5 MPa、攪拌は 350 rpm
10 m で行った。

この反応により作成された熱膨張性マイクロカプセルの熱膨張特性分析を行った。パーキンエルマー社製の TMA-7 型を用いて、特開平 11-002615 号公報に記載の方法で膨張特性の分析を行った。その結果、発泡開始温度が 105℃、最大膨張温度が 175℃ であった。

15 次に SBS 樹脂中での発泡性能の評価を行った。SBS 樹脂(スチレン・ブタジエンブロックコポリマー)に実施例 1 で得られた熱膨張性カプセル 1 重量%を混合し、シート化した後、160℃ で加熱をしたところ SBS の比重が 0.9 から 0.45 まで下がった。

20 また、SBS 樹脂(JSR 製 TR2787、比重 0.94 g/cm³、メルトフローレート 6.0 g/10 分、200℃/49.0 N) 97.5 重量%、熱膨張性マイクロカプセル 2.5 重量%を混合し、続いて型締力約 80 トン、スクリュー径 32 mm を有する射出成形機を用いて、射出圧力約 1000 kg/cm²、シリンダー温度 150~190℃ にて射出成形を行い、直径 98 mm×厚み 3 mm の円盤状の成形物を得た。結果を表 1 に示す。

25 比較例 1

メタクリル酸を用いない以外、実施例 1 の処方と同様にして熱膨張性マイクロカプセルを作成した。

得られた熱膨張性マイクロカプセルをパーキンエルマー社製の TMA-7 型を

用いて膨張特性の分析を行ったところ、発泡開始温度が105℃、最大膨張温度が155℃であった。

次にSBS樹脂中での発泡性能の評価を行った。SBS樹脂と比較例1で得られた熱膨張性カプセル1重量%を混合し、シート化後160℃で加熱をしたところ

5 ろSBSの比重が0.9から0.7まで下がった。

つづいて実施例1と同様に射出成型を行った。結果を表1に示す。

表1

使用熱膨張性 マイクロカプセル	射出温度 (℃)	密度 (g/cm ³)	軽量化率 (%)
実施例1	150	0.70	23.5
	170	0.72	23.4
	190	0.80	14.8
比較例1	150	0.79	16.0
	170	0.83	11.7
	190	0.87	7.4

10

実施例2

固形分40重量%のコロイダルシリカ40g、ジエタノールアミン-アジピン酸縮合物1g、塩化ナトリウム160g、イオン交換水500gを加え混合後、pH3.5に調整し水系分散媒体を調製した。

15 アクリロニトリル50g、メタクリロニトリル50g、メタクリル酸120g、エチレングリコールジメタクリレート3gおよびアゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)1gを混合して均一溶液の単量体混合物とし、これを2-メチルペンタン20g、2,2,4-トリメチルペンタン15gとともにオートクレーブ中に仕込み混合した。その後、水系分散媒体をオートクレーブ中に仕込み、5
20 分間700rpmで攪拌後、窒素置換し、反応温度60℃で8時間反応させた。反応圧力は0.5MPa、攪拌は350rpmで行った。

この反応により作成された熱膨張性マイクロカプセルの熱膨張特性分析を行った。パーキンエルマー社製のTMA-7型を用いて膨張特性の分析を行ったところ

ろ、発泡開始温度が190℃、最大膨張温度が260℃であった。

つづいて実施例1と同様に射出成型を行った。温度条件は190～250℃で行った。結果を表2に示す。

比較例2

- 5 メタクリル酸を用いない以外、実施例2の処方と同様にして熱膨張性マイクロカプセルを作成した。

得られた熱膨張性マイクロカプセルをパーキンエルマー社製のTMA-7型を用いて膨張特性の分析を行ったところ、発泡開始温度が182℃、最大膨張温度が206℃であった。

- 10 つづいて実施例2と同様に射出成型を行った。結果を表2に示す。

表2

使用熱膨張性 マイクロカプセル	射出温度 (℃)	密度 (g/cm ³)	軽量化率 (%)
実施例2	190	0.88	6.4
	210	0.81	13.8
	230	0.75	20.2
	250	0.69	26.6
比較例2	190	0.79	16.0
	210	0.81	13.8
	230	0.88	6.4
	250	0.89	5.3

15 実施例3

固形分40重量%のコロイダルシリカ45g、ジエタノールアミン-アジピン酸縮合物1g、塩化ナトリウム140gおよびイオン交換水500gを加え混合後、pH3.5に調整し水系分散媒体を調製した。

- 20 アクリロニトリル70g、メタクリロニトリル70g、メタクリル酸70g、エチレングリコールジメタクリレート3g、アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)1gを混合して均一溶液の単量体混合物とし、これをイソペンタン2

0 g、2-メチルペンタン 30 g とともにオートクレーブ中に仕込み混合した。その後、水系分散媒体をオートクレーブ中に仕込み、5 分間 700 rpm で攪拌後、窒素置換し、反応温度 60℃ で 8 時間反応させた。反応圧力は 0.5 MPa、攪拌は 350 rpm で行った。

- 5 この反応により作成された熱膨張性マイクロカプセルの熱膨張特性分析を行った。パーキンエルマー社製の TMA-7 型を用いて膨張特性の分析を行ったところ、発泡開始温度が 160℃、最大膨張温度が 200℃ であった。

つづいて実施例 1 と同様に射出成型を行った。温度条件は 150～210℃ で行った。結果を表 3 に示す。

10 比較例 3

メタクリル酸を用いない以外、実施例 3 の処方と同様にして熱膨張性マイクロカプセルを作成した。

得られた熱膨張性マイクロカプセルをパーキンエルマー社製の TMA-7 型を用いて膨張特性の分析を行ったところ、発泡開始温度が 153℃、最大膨張温度
15 が 175℃ であった。

つづいて実施例 3 と同様に射出成型を行った。結果を表 3 に示す。

表 3

使用熱膨張性 マイクロカプセル	射出温度 (℃)	密度 (g/cm ³)	軽量化率 (%)
実施例 3	150	0.71	24.5
	170	0.66	29.7
	190	0.68	27.7
	210	0.81	13.8
比較例 3	150	0.67	28.7
	170	0.73	22.3
	190	0.81	13.8
	210	0.87	7.4

実施例 4

固形分 40 重量%のコロイダルシリカ 45 g、ジエタノールアミン-アジピン酸縮合物を 1 g、塩化ナトリウムを 140 g、イオン交換水 500 g を加え混合後、pH 3.5 に調整し水系分散媒体を調製した。

- 5 アクリロニトリル 70 g、メタクリロニトリル 70 g、イタコン酸 70 g、エチレングリコールジメタクリレート 3 g、 α -メチルスチレン 10 g、アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル) 1 g を混合して均一溶液の単量体混合物とし、これをイソペンタン 20 g、2-メチルペンタン 30 g とともにオートクレーブ中に仕込み混合した。その後、水系分散媒体をオートクレーブ中に仕込み、5 分間 700 rpm で攪拌後、窒素置換し、反応温度 60℃ で 8 時間反応させた。
- 10 反応圧力は 0.5 MPa、攪拌は 350 rpm で行った。

この反応により作成された熱膨張性マイクロカプセルの熱膨張特性分析を行った。パーキンエルマー社製の TMA-7 型を用いて膨張特性の分析を行ったところ、発泡開始温度が 163℃、最大膨張温度が 210℃ であった。

つづいて実施例 1 と同様に射出成型を行った。結果を表 4 に示す。

15 比較例 4

イタコン酸を用いない以外、実施例 4 の処方と同様にして熱膨張性マイクロカプセルを作成した。

- 得られた熱膨張性マイクロカプセルをパーキンエルマー社製の TMA-7 型を用いて膨張特性の分析を行ったところ、発泡開始温度が 160℃、最大膨張温度
- 20 が 183℃ であった。

つづいて実施例 1 と同様に射出成型を行った。結果を表 4 に示す。

表 4

使用熱膨張性 マイクロカプセル	射出温度 (°C)	密度 (g/cm ³)	軽量化率 (%)
実施例4	150	0.83	11.7
	170	0.70	25.5
	190	0.65	30.9
	210	0.72	23.4
比較例4	150	0.83	11.7
	170	0.78	17.0
	190	0.83	11.7
	210	0.89	5.3

5 実施例 5

固形分 40 重量%のコロイダルシリカ 40 g、ジエタノールアミン-アジピン酸縮合物 1 g、塩化ナトリウム 150 g およびイオン交換水 500 g を加え混合後、pH 3.5 に調整し水系分散媒体を調製した。

- 10 アクリロニトリル 100 g、メタクリロニトリル 100 g、メタクリル酸 10 g、エチレングリコールジメタクリレート 1 g、アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル) 1 g を混合して均一溶液の単量体混合物とし、これをイソペンタン 64 g とともにオートクレーブ中に仕込み混合した。その後、水系分散媒体をオートクレーブ中に仕込み、5 分間 700 rpm で攪拌後、窒素置換し、反応温度 60 °C で 8 時間反応させた。反応圧力は 0.5 MPa、攪拌は 350 rpm で
- 15 行った。

この反応により作成された熱膨張性マイクロカプセルの熱膨張特性分析を行った。パーキンエルマー社製の TMA-7 型を用いて膨張特性の分析を行ったところ、発泡開始温度が 140 °C、最大膨張温度が 197 °C であった。

比較例 5

- 20 固形分 40 重量%のコロイダルシリカ 25 g、ジエタノールアミン-アジピン酸縮合物 0.6 g、塩化ナトリウム 55 g およびイオン交換水 160 g を加え混

合後、pH 3.5に調整し水系分散媒体を調製した。

5 アクリロニトリル45g、N,N-ジメチルアクリルアミド16g、N-メチロールアクリルアミド5g、メタクリル酸23g、エチレングリコールジメタクリレート0.1gおよびアゾビスイソブチロニトリル0.3gを混合して均一溶液の単量体混合物とし、これをイソペンタン15gとともにオートクレーブ中に仕込み混合した。その後、水系分散媒体をオートクレーブ中に仕込み、5分間700rpmで攪拌後、窒素置換し、反応温度70℃で20時間反応させた。反応圧力は0.5MPa、攪拌は350rpmで行った。

10 この反応により作成された熱膨張性マイクロカプセルの熱膨張特性分析を行った。パーキンエルマー社製のTMA-7型を用いて膨張特性の分析を行ったところ、発泡開始温度が141℃、最大膨張温度が200℃であった。

次に実施例1と比較例1、および実施例5と比較例5で得られた熱膨張性マイクロカプセルの膨張体の荷重付与前後での体積保持率(%)を評価した。実施例1と比較例1との比較により熱膨張性マイクロカプセルにカルボキシル基を有する単量体(II)を用いた場合と用いない場合の体積保持率の比較を実施した。実施例5と比較例5で熱膨張性マイクロカプセルに単量体(II)のカルボキシル基と反応する官能基を有する単量体を用いない場合と用いた場合の比較を実施した。

体積保持率とは、発泡体の荷重付与前真比重(D1)、荷重付与後真比重(D2)を測定し、下式より求める。

$$20 \quad \text{体積保持率}(\%) = \{1 - (D2 - D1) / D1\} \times 100$$

体積保持率は、好ましくは50%以上、より好ましくは70%以上、特に好ましくは80%以上である。体積保持率が、50%未満では、形状変化のない多孔体を作成するときに有効であるが、形状変化を伴う樹脂中での発泡において樹脂の特性を失うことがあり、好ましくない。

25 荷重付与方法は、25℃においてステンレス製のシリンダー内(内径12.5mm)に発泡体を充填した後、上方からピストンにより任意の荷重を0.5時間付与することによる。

評価結果を表5に示す。

表 5

体積保持率 (%)

使用膨張体	荷重1. 0MPa	荷重2. 0MPa	荷重4. 0MPa	荷重15MPa
実施例1	96	95	90	87
比較例1	97	95	92	89
実施例5	96	93	88	85
比較例5	78	47	13	11

- 5 上記結果より、本発明で得られた熱膨張性マイクロカプセルは高温下での発泡性能と発泡体の高弾性率による加重付与後の体積保持率において、従来発見されている熱膨張性マイクロカプセルをはるかに上回る性能を発現するマイクロカプセルであると言える。

- 10 以上のとおり、本発明の熱膨張性マイクロカプセルは使用可能温度域、特に高温領域において良好な発泡性能を示し、発泡開始温度も調節可能であるため、様々な種類の樹脂の押出加工、射出成型加工に用いることができ、樹脂の軽量化、耐久性能向上、断熱性能、防音性能を付与することができる。

請求の範囲

1. ニトリル系単量体 (I)、分子内に1つの不飽和二重結合とカルボキシル基を有する単量体 (II)、分子内に2以上の重合性二重結合を有する単量体 (III)
5 および、必要により、単量体 (I)、(II)、(III) と異なり且つ共重合可能な単量体 (IV) からなる単量体混合物を重合して得られた重合体からなる外殻および該外殻内に封入された発泡剤からなる熱膨張性マイクロカプセル。
2. 加熱膨張させた膨張体に荷重 15 MPa を付与したとき、荷重付与後の膨張
10 体の体積保持率が 50 % 以上である、請求項 1 に記載の熱膨張性マイクロカプセル。
3. 単量体混合物の重合時の重合開始剤が油溶性の過酸化物、アゾ化合物または
反応温度で 1 ~ 25 時間の半減期を有するものである請求項 1 または 2 に記載の
15 熱膨張性マイクロカプセル。
4. 最大膨張温度が 160 °C 以上である請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の熱膨張
性マイクロカプセル。
- 20 5. 外殻が単量体 (I) 40 ~ 95 重量%、単量体 (II) 5 ~ 60 重量%、単量体 (III) 0.01 ~ 5 重量% および単量体 (IV) 0 ~ 20 重量% からなる単量体混合物の重合体から形成されたものである請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の熱膨張性マイクロカプセル。
- 25 6. 請求項 1 に記載の熱膨張性マイクロカプセルまたはその膨張体と樹脂からなる樹脂組成物。

補正書の請求の範囲

[2003年10月03日(03.10.03)国際事務局受理：出願当初の請求の範囲1は補正された；出願当初の請求の範囲5は取り下げられた；他の請求の範囲は変更なし。(1頁)]

1. (補正後) ニトリル系単量体 (I) 40～95重量%、分子内に1つの不飽和二重結合とカルボキシル基を有する単量体 (II) 7～50重量%、分子内に2
- 5 以上の重合性二重結合を有する単量体 (III) 0.01～5重量%および、必要により、単量体 (I)、(II)、(III) と異なり且つ共重合可能な単量体 (IV) 0～20重量%からなる単量体混合物を重合して得られた重合体からなる外殻および該外殻内に封入された発泡剤からなる熱膨張性マイクロカプセル。
- 10 2. 加熱膨張させた膨張体に荷重15MPaを付与したとき、荷重付与後の膨張体の体積保持率が50%以上である、請求項1に記載の熱膨張性マイクロカプセル。
3. 単量体混合物の重合時の重合開始剤が油溶性の過酸化物、アゾ化合物または
- 15 反応温度で1～25時間の半減期を有するものである請求項1または2に記載の熱膨張性マイクロカプセル。
4. 最大膨張温度が160℃以上である請求項1～3のいずれかに記載の熱膨張性マイクロカプセル。
- 20 5. (削除)
6. 請求項1に記載の熱膨張性マイクロカプセルまたはその膨張体と樹脂からなる樹脂組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/06409

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C09K3/00, B01J13/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ C09K3/00, B01J13/14

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1067151 A1 (MATSUMOTO YUSHI-SEIYAKU CO., LTD.), 10 January, 2001 (10.01.01), Claims 1 to 6; Par. No. [0026]; examples 1 to 7 & WO 99/46320 A1 Page 6, lines 7 to 11; examples 1 to 7	1-6
X	EP 1059339 A1 (MATSUMOTO YUSHI-SEIYAKU CO., LTD.), 13 December, 2000 (13.12.00), Claims 1 to 13 & WO 99/43758 A1 Claims 1 to 13	1, 3-6
A	JP 10-53756 A (Otsuka Chemical Co., Ltd.), 24 February, 1998 (24.02.98), Claim 1 (Family: none)	1-6

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 29 July, 2003 (29.07.03)	Date of mailing of the international search report 12 August, 2003 (12.08.03)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C09K3/00, B01J13/14

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C09K3/00, B01J13/14

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	EP 1067151 A1 (MATSUMOTO YUSHI-SEIYAKU CO., LTD.) 2001. 01. 10 Claim1-6, [0026], Example1-7 &WO 99/46320 A1, 第6頁第7-11行目, 実施例1-7	1-6
X	EP 1059339 A1 (MATSUMOTO YUSHI-SEIYAKU CO., LTD.) 2000. 12. 13 Claim1-13 &WO 99/43758 A1, 請求項1-13	1, 3-6
A	JP 10-53756 A (大塚化学株式会社) 1998. 02. 24 請求項1 (ファミリーなし)	1-6

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

29. 07. 03

国際調査報告の発送日

12.08.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

山本 英一



4 V

2935

電話番号 03-3581-1101 内線 3483